

DEVICE AND METHOD FOR TREATING WASTE GAS

Patent Number: JP6099031
Publication date: 1994-04-12
Inventor(s): IRIE TAKAHIRO; others: 03
Applicant(s):: MITSUI ENG & SHIPBUILD CO LTD
Requested Patent: JP6099031
Application JP19920254736 19920924
Priority Number(s):
IPC Classification: B01D53/34 ; B01D53/32 ; F23J15/00
EC Classification:
Equivalents: JP2741464B2

Abstract

PURPOSE:To remove NOx in exhaust gas, to improve the NOx removal rate and energy efficiency and simultaneously to make equipment compact and to reduce cost by complementarily using both a discharge plasma method and a selective reduction method.

CONSTITUTION:A combustion furnace 2, a waste heat boiler 4 and a plasma reaction furnace 5 are connected in series in this order by an exhaust pipe 3. At the poststage of the plasma reaction furnace 5 are installed a dust collector 6 and a selective reduction reactor 7 in series. Between the waste heat boiler 4 and the plasma reaction furnace 5 is connected an ammonia or hydrocarbon injection device 9. NOx in exhaust gas is given decomposition treatment by the plasma reaction furnace 5 and the selective reduction reactor 7. The reaction mechanism of the selective reduction reactor 7 may be either the SCR method or HC-SCR method. The treated exhaust gas is discharged from a stack 8 to outside the system.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-99031

(43) 公開日 平成6年(1994)4月12日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/34	1 2 9 C			
		B		
53/32		8014-4D		
F 2 3 J 15/00		A 7367-3K		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平4-254736	(71) 出願人	000005902 三井造船株式会社 東京都中央区築地5丁目6番4号
(22) 出願日	平成4年(1992)9月24日	(72) 発明者	入江 隆博 千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船株式会社千葉事業所内
		(72) 発明者	神田 伸靖 千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船株式会社千葉事業所内
		(72) 発明者	小島 隆一郎 千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船株式会社千葉事業所内
		(74) 代理人	弁理士 鞆沼 辰之

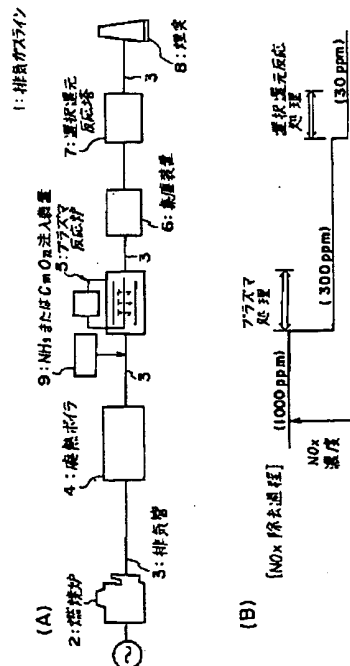
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス処理装置および方法

(57) 【要約】

【目的】 放電プラズマ法と選択還元法との相補的併用により、排気ガス中のNO_xを除去し、NO_x除去率、エネルギー効率の向上とともに、装置のコンパクト化、コストの低減を可能にする。

【構成】 燃焼炉2から、排気管3を介して、廃熱ボイラ4、プラズマ反応炉5、が直列に接続され、プラズマ反応炉5の後段に、集塵装置6を介して選択還元反応塔7を直列に設け、廃熱ボイラ4とプラズマ反応炉5との間には、アンモニアまたは炭化水素注入装置9が接続されている。プラズマ反応炉5と選択還元反応塔7とによって排気ガス中のNO_xを分解処理する。選択還元反応塔7の反応機構は、SCR法であってもHC-SCR法であってもよい。処理された排気ガスは、煙突8から系外へ放出される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃焼炉からの排気ガスの処理系に、プラズマ反応炉と選択還元反応塔とを組み合わせる組み入れとなり、前記プラズマ反応炉の前段または後段に、前記選択還元反応塔を設けたことを特徴とする排気ガス処理装置。

【請求項2】 燃焼炉に発生する排気ガスにアンモニアまたは炭化水素を添加し、該排気ガスを、プラズマ放電処理する前またはプラズマ放電処理した後に、アンモニアまたは炭化水素を還元剤として還元反応させて処理することを特徴とする排気ガス処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、燃焼炉に発生する排気ガスの浄化処理に係り、特に、排気ガス中の窒素酸化物（以下、 NO_x という）を、効率よく分解、脱硝処理するのに好適な排気ガス処理装置および方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 周知のように、発電プラント用ボイラー、ディーゼルエンジン、ガスタービン等の燃焼炉に生じる排気ガスには、有害な NO_x が含まれるので、その浄化処理が必要とされる。 NO_x の処理には、放電プラズマ法、好適にはアンモニア（ NH_3 ）を還元剤とする接触還元反応法（以下、SCR法という）、等の分解、脱硝処理（乾式処理）が考えられている。また最近では、 NO_x の還元剤に、炭化水素（以下、 C_mH_n とする、 $m, n=1, 2, 3 \dots$ ）を用いる処理（選択還元反応法、以下、HC-SCR法という）についても検討されている。

【0003】 放電プラズマ法は、概して、前記排気ガスを放電プラズマ中に導入し、生成した酸化活性種と NO_x との衝突によって NO_x を還元分解する方式であり、プラズマの種類としてパルスグロー放電、グロー放電、パルスコロナ放電等がある。SCR法は、基本的に NH_3 を還元剤とし、触媒を添加して NO_x に反応させ、 NO_x を窒素（ N_2 ）と水（ H_2O ）に分解する方法であり、また、HC-SCR法は、 C_mH_n を還元剤とし、触媒を添加して NO_x に反応させ、 NO_x を窒素（ N_2 ）、水（ H_2O ）、二酸化炭素（ CO_2 ）に分解する方法である。

【0004】 グロー放電プラズマを利用した装置の例として、特開平1-236924号、特開平2-203920号、特開平2-227117号、特開平2-241190号等があり、パルスグロー放電を利用した装置の例として、出願人の先願に係る特願平3-260664号がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 放電プラズマ法においては、 NO_x の分解が進むと、 NO_x と酸化活性種との衝突率が低くなるので、単位エネルギー当りの NO_x の除

去率が低下し、エネルギー効率が悪くなる。

【0006】 SCR法、HC-SCR法では、概して、その実施に際し、 NO_x 除去率の高水準化のために、反応塔における排気ガスの空塔速度を低下させるか、 NH_3 、 C_mH_n の量を多くする必要があり、反応塔の大型化、還元剤の貯蔵槽、注入装置、処理装置等の付加設備を必要とし、装置の大型化、それに伴うコストの増大等が問題とされる。

【0007】 本発明は、上記課題に鑑み、 NO_x 除去率向上とともにそのためのエネルギー効率の向上、さらに装置のコンパクト化、コストの低減を同時に実現する等を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記の課題の解決のため、本発明は、燃焼炉からの排気ガスの処理系に、プラズマ反応炉と選択還元反応塔とを合わせて組み入れたことを特徴とする。

【0009】 さらに具体的に、本発明は、前記排気ガス処理系の前記プラズマ反応炉から後段に、前記選択還元反応塔を設けるか、前記排気ガス処理系の前記プラズマ反応炉から前段に、前記選択還元反応塔を設けることを特徴とする。

【0010】 前記還元反応塔は、アンモニア（ NH_3 ）を還元剤とする選択接触還元式としても、炭化水素を還元剤とする選択還元反応塔としてもよい。

【0011】 すなわち、上記構成は、燃焼炉に発生する排気ガスに NH_3 または C_mH_n を添加し、該排気ガスを、プラズマ放電処理した後、 NH_3 または C_mH_n を還元剤として還元反応するか、燃焼炉に発生する排気ガスに NH_3 または C_mH_n を添加し、該排気ガスを、 NH_3 または C_mH_n を還元剤として還元反応させた後、プラズマ放電処理することを特徴とする排気ガス処理方法に基づくものである。

【0012】

【作用】 上記構成によると、排気ガス中の NO_x は、プラズマ反応炉において、プラズマ放電処理される。すなわち、プラズマ反応炉内において、パルスグロー放電、グロー放電、パルスコロナ放電等によりプラズマが生成、放電され、その内に排気ガスが導入されると、放電プラズマ中の高エネルギー電子は、排気ガスを構成する各種成分を励起して酸化活性種を生成し、この酸化活性種が NO_x を分解、除去する。排気ガスに NH_3 をあらかじめ添加しておけば、前記酸化活性種と NO_x との反応後、さらに NH_3 との反応が起こり、硝安（ NH_4NO_3 ）が生成され、当初の NO_x が分解、固化される。また、添加する NH_3 を微少化すると、放電プラズマによって NH_3 が励起され、還元剤として NO_x を還元、分解する過程ともなり得る。また、排気ガスに、あらかじめ C_mH_n を添加しておけば、酸化活性種により酸化された NO_x と、同様に部分酸化された C_mH_n との反

3

応により、NOxは、窒素(N2)、二酸化炭素(CO2)、水(H2O)の形で分解、除去される。

【0013】一方、選択還元反応塔においては、添加される還元剤により、NOxが還元、分解される。

【0014】選択還元反応塔を、NH3を還元剤とする選択接触還元方式(SCR法)とすると、排気ガス中のNOxは、NH3によって還元され、N2およびH2Oに分解される。また、選択還元反応塔を、CmHnを還元剤とする選択還元方式(HC-SCR法)とすると、排気ガス中のNOxは、CmHnの部分酸化中間体(CxHy(O, N))を経て、N2、CO2、およびH2Oに分解される。

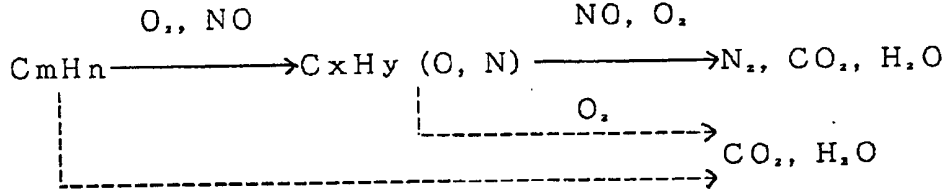
【0015】本発明においては、プラズマ反応炉と選択還元反応塔とで、排気ガスNOxの処理を分担するので、プラズマ反応炉の所要エネルギーを低減し、選択還元反応塔の容積を小型化しても、装置全体としてNOx除去率は維持、向上される。

【0016】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

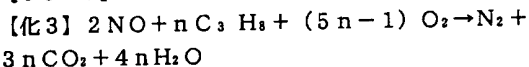
【0017】図1は本発明の一実施例を示し、同図に示す排気ガスライン1は、ディーゼル機関等の燃焼炉2から、排気管3を介して、廃熱ボイラ4、プラズマ反応炉5、集塵装置6、選択還元反応塔7が直列に接続され、同系統によって処理された排気ガスは、煙突8から系外へ放出される。廃熱ボイラ4とプラズマ反応炉5との間には、アンモニアまたは炭化水素注入装置9がライン1に接続されている。

【0018】本実施例において、排気ガス中のNOxは、プラズマ反応炉5および選択還元反応塔7によって分解処理されるが、ここで、NOxの分解反応について従来の技術と比較しつつ説明する。従来、NOxの処理*



【0024】NOxの接触分解およびCmHnの酸化が連続的に生じる(その場合CmHnはNOxから脱離したOを燃焼によって触媒から防護すると考えられている)とする微視的連続反応説と、が有力視されている。基本的な反応は、次式で表される。

【0025】



触媒として、ゼオライト(ZSM-5)にCu、Coを活性成分として担持させたものが知られている。

【0026】しかし、従来の処理法では、実施上、いずれも設備の大型化、高コスト化が問題となる。詳述する

4

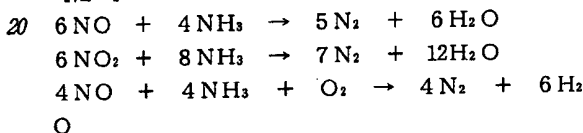
*として、放電プラズマ法、SCR法、HC-SCR法等が開発されている。

【0019】放電プラズマ法は、概して、放電プラズマ中の高エネルギー電子による排気ガス成分の励起、酸化活性種の生成、酸化活性種によるNOxの酸化、NH3の添加によるNH4NO3の生成、すなわちNOxの固定、または、添加CmOnによる、酸化されたNOxの、N2、CO2、H2Oへの分解、除去、の各過程からなる。励起のためのプラズマとして、パルスグロー放電、グロー放電、パルスコロナ放電が考えられている。

【0020】SCR法は、典型的に、NH3を還元剤とし、触媒の添加によって、NOxを還元反応させる方法である。触媒としてはチタン/酸化バナジウム(Ti/V2O5)系触媒、TiO2にV2O5、WO3、MoO3を担持させたもの等が使用される。SCR法は、酸素共存下で反応速度が増加し、基本的な反応は、次式で表される。

【0021】

【化1】

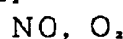


HC-SCR法は、CmHnを還元剤としてNOxとの反応により、N2、H2O、CO2に分解する方法である。

【0022】反応機構について、下記スキームのように、CmHnの部分酸化中間体の生成、中間体とNOxとの反応によるNOxの分解、の各段階からなるとする炭化水素部分酸化説と、

【0023】

【化2】



と、放電プラズマ法においては、反応の進行によるNOxの減少に伴い、酸化活性種とNOxの衝突確率が低くなるため、NOxの除去率をあげようとする各分子を活性化しなければならず、所要エネルギーが増加する。図4にエネルギーとNOx除去率との関係を示す(なお、図4では、エネルギー比1に対する除去率を95%としている)。同図からわかるように、NOx除去率とエネルギーとは正の相関関係が認められる。同様に、図5には、排気ガス中におけるNOxの初期濃度と、エネルギーとの関係が示され、両者は正の相関関係にあることがわかる。従って、排気ガスの処理量増加に伴い、所要エネルギーも多くなり、そのためのコストが高くなる。

5

【0027】SCR法において、排気ガス処理効率を分析するためのパラメータとして、空塔速度（SV値）、NO_xの初期濃度、残留NH₃量、触媒量があり、特に、それ等とNO_xの除去率との相関が重要とされる。図6にNO_x除去率とSV値との関係を示す。両者は負の相関関係が認められる。ここでSV値の減少は、反応塔の容積増加の必要を意味する。同様に、図7にはNO_xの初期濃度と、NO_x除去率との関係が示され、それによるとNO_xの初期濃度とSV値とも負の相関関係がある。図8には、NO_x濃度を1000ppmと一定にした場合における、NO_x除去率と残留NH₃量が示され（図8では、NH₃とNO_xとのモル比が媒介パラメータとされている）、両者は正の相関関係にあり、特に、残留NH₃量は、NO_x除去率を90%以上にめざすと、急激に増加する。さらに、図9は、残留NH₃量を一定にした場合における、NO_x除去率と触媒量との関係を示し、両者は正の相関関係にある。

【0028】以上のように、NO_xの除去率を90%以上の水準に維持しようとする、NO_xの処理量を示すSV値の低減化（SV値は最大でも10,000/h程度）、またはNH₃の多量化と触媒量の増加（除去率80%に対する触媒量を1とすると、除去率90%に対して1.15、除去率100%に対して1.5）を要し、処理量の制限か、もしくは処理塔容積の増大および触媒のためのコストが必要になり、さらに、残留NH₃量が増加することから、アンモニア処理設備の設置があらたに必要となる。

【0029】HC-SCR法は、SCR法に比べ、除去率を2~3倍に向上できるが、その処理特性はSCR法と基本的に同様であり、除去率90%以上を前提として多量の排気ガス処理のためには、CmHnの多量化、触媒量の増加、処理塔容積の増大が必要になる。さらに、SCR法においては、アンモニアの処理設備、HC-SCR法においてはCmHnの貯蔵槽、注入装置等の付帯設備も必要になる。このような問題は、いずれも各処理法を単独で用いた場合のものであり、すなわち従来の技術においては、NO_xの反応機構の化学的解明、確立を中心的課題とし、反応機構を単一にして還元剤を用いる点、換言すれば、反応機構を単一に選択し、その機構における効率向上を意図する点に起因すると考えられる。NO_x処理の実用化においては、装置全体として所要の除去率が得られればよいので、各化学的反応機構を高水準に機能させる必要は必ずしもない。

【0030】一方、放電プラズマ法において、NO_x除去率を低下させれば、所要エネルギー量が低減される。すなわち、除去率の目標値を90%とするに要するエネルギーに比べ、除去率の目標値を50%に留めると、エネルギー量を20%までに、除去率の目標値を70%とすればエネルギー量を50%までに低減することが可能である。さらに、例えばNO_xの初期濃度を500ppmとすれば、

6

初期濃度1000ppmの場合に比べて、30%のエネルギーが低減される。また、選択還元法において、SCR法を例とすると、NO_x除去率が低いほどSV値が増加する傾向にあるので、NO_x除去率を低下させれば反応塔容積を低減できる。同様に、NO_xの初期濃度を低下させれば、SV値が増加し、反応塔容積が低減されることがわかる。

【0031】本実施例は、このような知見に基づきなされたもので、実用化レベルにおいて、効用性の高い装置を可能にするNO_x処理を目的とし、放電プラズマ法と選択還元法とを最適に効率よく合わせて、個別の反応機構には高水準な成果を求めず、なお装置全体としては高水準のNO_x処理効率を維持しつつ、従来の技術の各課題を解決するものである。

【0032】すなわち、本実施例の特徴は、プラズマ反応炉5の後段に、集塵装置6を介して選択還元反応塔7を直列に設け、プラズマ反応炉5と選択還元反応塔7とによって排気ガス中のNO_xを相補的に分解処理し、各過程における処理量を低減することによってそれぞれの欠点の肥大化を防ぐ点にある。選択還元反応塔7の反応機構は、SCR法であってもHC-SCR法であってもよい。

【0033】上記構成において、プラズマ反応炉5におけるNO_x除去率は、後段に選択還元反応塔7があることからして、高水準とする必要はなく、目標値を70%とし、残りが選択還元反応塔7によるNO_xの除去率の目標値とされる。それにより、プラズマ反応炉5においては、所要エネルギー量は、従来に比べて50%以下に低減され、さらに、後段の選択還元反応塔7においては、NO_xの初期濃度が30%以下となるため、SV値を低下でき、もって、従来の1/2以下に、反応塔容積の小型化が可能になる。

【0034】本実施例において、燃焼炉2を500kWのコージェネ用ディーゼルエンジンとし、プラズマ反応炉5をコロナ予備電離グロー放電プラズマ反応炉として、以下の条件でNO_x処理を実施した（選択還元反応塔7は、SCR法、HC-SCR法のいずれかとした）。

排気ガス量 : 60Nm³/min.
 NO_x初期濃度 : 1000ppm
 プラズマ反応炉5の
 NO_x除去目標値 : 700ppm (70%)
 選択還元反応塔7の
 NO_x除去目標値 : 270ppm (残りの90%)
 全体のNO_x除去
 目標値 : 970ppm (97%)
 放電条件、
 パルスエネルギー : 9kJ/Nm³/パルス
 放電繰返し数 : 1000Hz
 選択還元反応塔7の

50 容積

7

SCR法 : 0.18m³
 HC-SCR法 : 0.09m³

その結果、所定のNO_x除去率が得られ、プラズマ反応炉の処理エネルギーは、反応炉を単独に用いた場合に比べ、約53%に低減され、一方、選択還元反応塔7の所要容積を従来の1/2に小型化することができた。

【0035】図2は、本発明の他の実施例の系統を示し、なお、図1実施例と同一の構成には同一の符号を付して説明を省略する。本実施例の特徴は、アンモニア注入装置9の次段に、SCR選択還元反応塔7'を設け、さらにその後段にプラズマ反応炉5を直列に接続する点にある。本実施例の各反応機構は上記と同様なので説明を省略する。

【0036】本実施例において、燃焼炉2を500kWのコジェネ用ディーゼルエンジンとし、プラズマ反応炉5をコロナ予備電離グロー放電プラズマ反応炉として、以下の条件でNO_x処理を実施した。

【0037】

排気ガス量 : 60Nm³/min.
 NO_x初期濃度 : 1000ppm
 選択還元反応塔7'のNO_x除去目標値 : 500ppm (50%)
 プラズマ反応炉5のNO_x除去目標値 : 470ppm (残りの94%)
 全体のNO_x除去目標値 : 970ppm (97%)
 放電条件、
 パルスエネルギー : 12kJ/Nm³/パルス
 放電繰返し数 : 1000Hz
 SCR選択還元反応塔7'の容積 : 0.036m³

その結果、所定のNO_x除去率が達成されるとともに、反応塔7'におけるSV値を1桁向上させることができ、その容積はSCR選択還元反応塔7'単独の場合に比べ、1/10以下に小型化可能な点が確認された。また、残留NH₃量は、数ppmとなるが、ほとんど問題にならないことが確認された。さらに、次段のプラズマ反応炉5では、NO_xの初期濃度が低いため、プラズマ反応炉5単独の場合の約71%に抑制でき、本実施例の有効性が確認された。

【0038】図3は、本発明の第三の実施例の系統を示し、なお上記実施例と同一の構成には同一の符号を付して説明を省略する。本実施例の特徴は、アンモニア注入装置9を省略し、廃熱ボイラ4の次段に、HC-SCR選択還元反応塔7''を設け、さらにその後段にプラズマ反応炉5を直列に接続する点にある。本実施例の各反応機構は上記と同様なので説明を省略する。

【0039】本実施例において、燃焼炉2を500kWのコジェネ用ディーゼルエンジンとし、プラズマ反応炉5をコロナ予備電離グロー放電プラズマ反応炉として、

8

以下の条件でNO_x処理を実施した。

【0040】

排気ガス量 : 60Nm³/min.
 NO_x初期濃度 : 1000ppm
 HC-SCR選択還元反応塔7''のNO_x除去目標値 : 500ppm (50%)
 プラズマ反応炉5のNO_x除去目標値 : 470ppm (残りの94%)
 全体のNO_x除去目標値 : 970ppm (97%)
 放電条件、
 パルスエネルギー : 12kJ/Nm³/パルス
 放電繰返し数 : 1000Hz
 HC-SCR選択還元反応塔7''の容積 : 0.018m³

その結果、図2実施例と同様に、所定のNO_x除去率が達成されるとともに、反応塔7''の容積は、単独の場合に比べ、1/10以下に小型化可能な点が確認された。

【0041】なお、CmHnの所要量は250ppmとされるが、排気ガス中の、エンジン燃料未燃成分によってまかなわれ、特に添加は必要とされなかった。次段のプラズマ反応炉5では、NO_xの初期濃度が低いため、プラズマ反応炉5単独の場合の約71%に抑制でき、本実施例の有効性が確認された。

【0041】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明の排気ガス処理装置および方法によれば、プラズマ反応炉と選択還元反応塔とによって排気ガス中のNO_xを段階的に分解するので、プラズマ反応炉のエネルギー量が低減されるとともに、選択還元反応塔のSV値を向上させ、もって反応塔容積を小型化することが可能になり、NO_x除去率を良好に保持しつつ、設備の小型化、低コスト化を実現できる等の効果が奏される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示し、図1(A)はその系統図、図1(B)は系統に沿ったNO_x除去率を示すダイヤグラムである。

【図2】本発明の他の実施例を示し、図2(A)はその系統図、図2(B)は系統に沿ったNO_x除去率を示すダイヤグラムである。

【図3】本発明の第三の実施例を示し、図3(A)はその系統図、図3(B)は系統に沿ったNO_x除去率を示すダイヤグラムである。

【図4】放電プラズマ法における、所要エネルギー量とNO_x除去率との関係を示すグラフである。

【図5】放電プラズマ法における、排気ガス中のNO_x初期濃度と所要エネルギー量との関係を示すグラフである。

【図6】SCR法における、NO_x除去率とSV値との

関係を示すグラフである。

【図7】SCR法における、NOxの初期濃度とNOx除去率との関係を示すグラフである。

【図8】SCR法において、NOx濃度を1000ppmとした場合における、NOx除去率と残留NH3量との関係を示すグラフである。

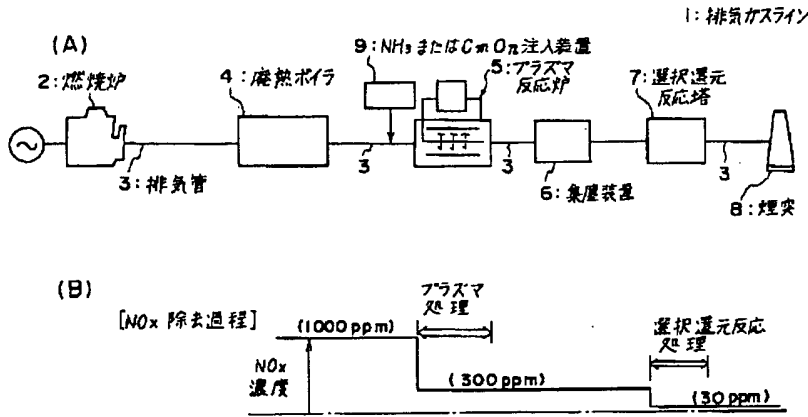
【図9】SCR法において、残留NH3量を一定にした場合における、NOx除去率と触媒量との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

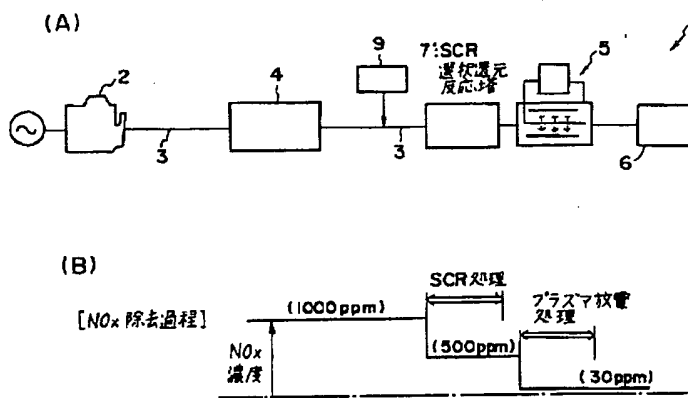
1 排気ガスライン

- 2 燃烧炉
- 3 排気管
- 4 廃熱ボイラ
- 5 プラズマ反応炉
- 6 集塵装置
- 7 選択還元反応塔
- 7' SCR選択還元反応塔
- 7'' HC-SCR選択還元反応塔
- 8 煙突
- 10 9 アンモニアまたは炭化水素注入装置

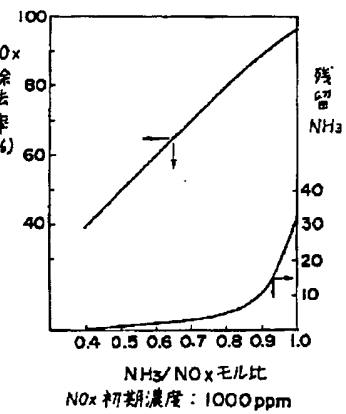
【図1】



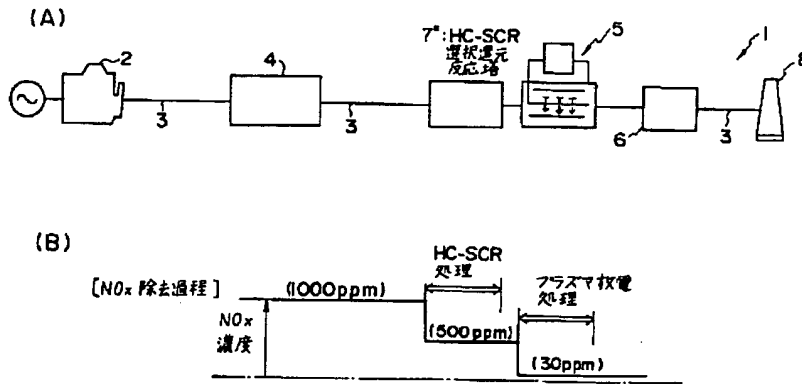
【図2】



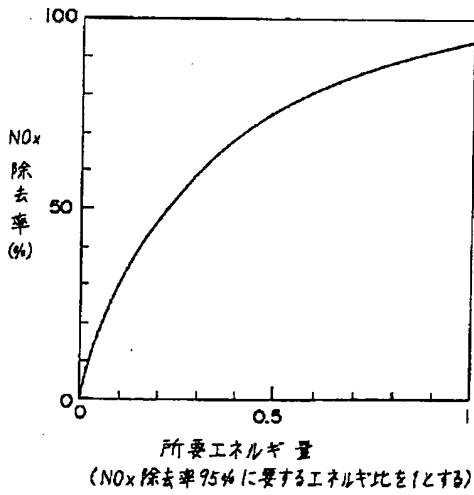
【図8】



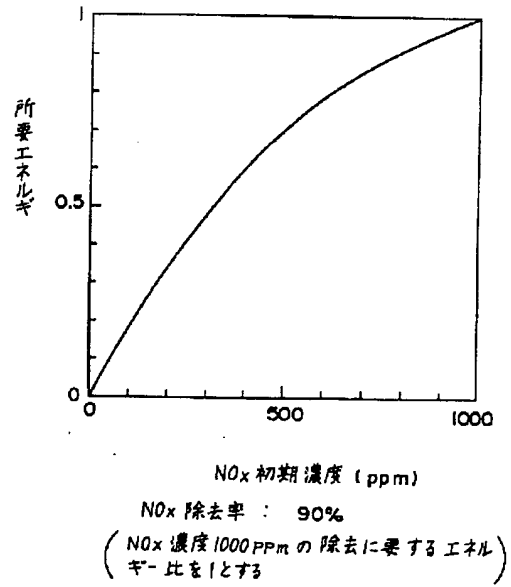
【図3】



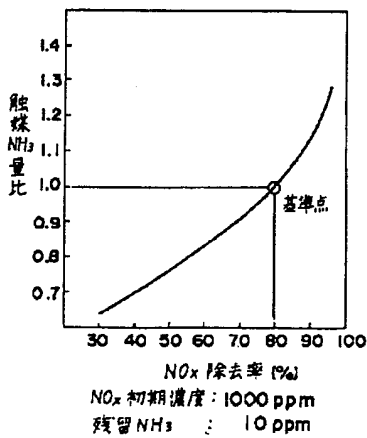
【図4】



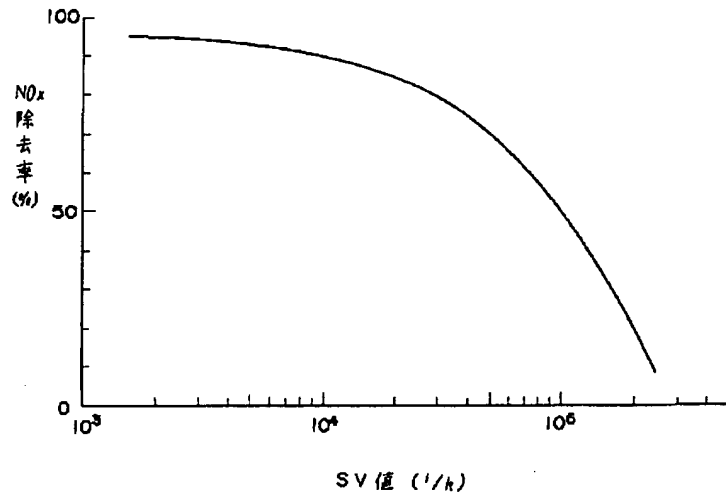
【図5】



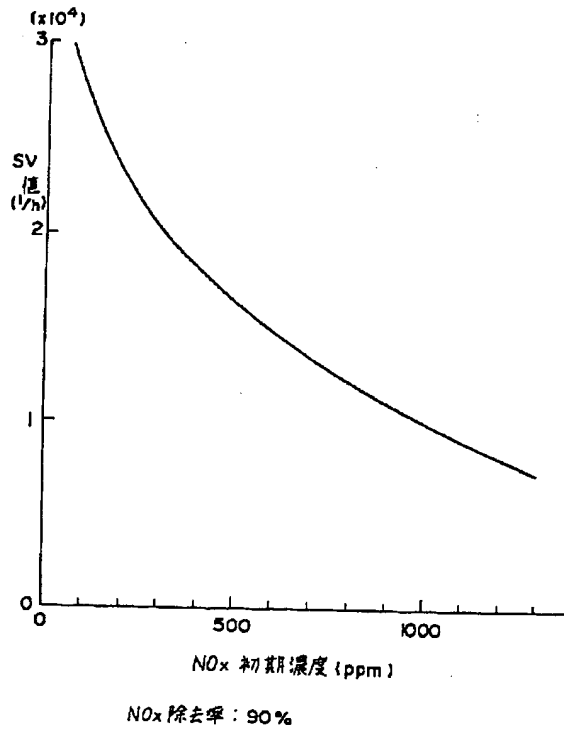
【図9】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 磯貝 和博
千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船
株式会社千葉事業所内